

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-325965

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 6/08

H01M 2/16

(21)Application number : 2001-063082

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 07.03.2001

(72)Inventor : SAWARA AKIRA  
OGINO KEIJI  
HASE HIROSHI  
IGUCHI NAOTO

(30)Priority

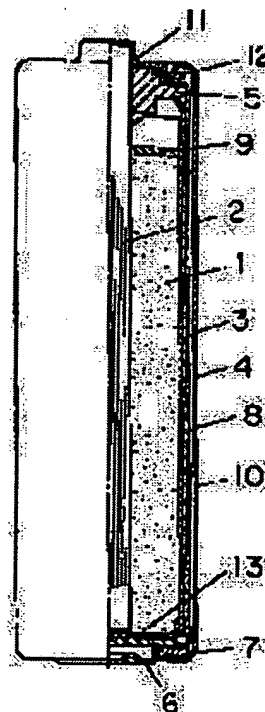
Priority number : 2000062848 Priority date : 08.03.2000 Priority country : JP

## (54) MANUFACTURING METHOD OF MANGANESE DRY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a manganese dry battery in which an amount of alcohol used as a solvent, dispersion characteristic of the paste grain is secured, a surface condition of an application plane after an application and a drying are also good, and also strong load discharge electricity characteristics are excellent, concerning the solvent for a paste applied to a separator.

SOLUTION: A mixed solvent of alcohol and water is used for the distribution solvent of the paste material applied to the separator, and still more preferably, the solvent in the paste exists in a range of 10-20 weight % of alcohol, and 30-40 weight % of water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-325965

(P2001-325965A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード (参考)
H 0 1 M 6/08		H 0 1 M 6/08	Z 5 H 0 2 1
2/16		2/16	Z 5 H 0 2 4

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-63082 (P2001-63082)

(22) 出願日 平成13年3月7日 (2001.3.7)

(31) 優先権主張番号 特願2000-62848 (P2000-62848)

(32) 優先日 平成12年3月8日 (2000.3.8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐原 亮

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 萩野 桂治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 10009/445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

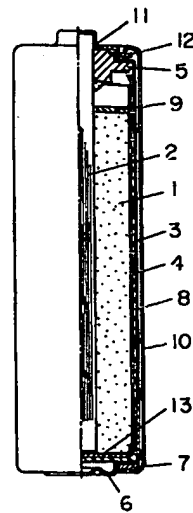
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンガン乾電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セパレータに塗布される糊液の溶媒に関して、溶媒であるアルコールの使用量を減量しつつ、糊材粒子の分散性を確保し、また、塗布・乾燥後の塗布面の表面状態も良好で、かつ強負荷放電性能にも優れたマンガン乾電池の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 セパレータに塗布される糊材の分散溶媒にアルコールと水の混合溶媒を使用し、さらに好ましくは糊液中の溶媒がアルコール10～20重量%と水30～40重量%の範囲とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質として二酸化マンガンを含有する正極合剤と負極亜鉛とセパレータを備えたマンガン乾電池の製造方法であって、前記セパレータはデンアン質とバインダー物質と分散溶媒を含有する糊液をセパレータ基紙に塗布後乾燥してなるものであり、前記糊液中の分散溶媒としてアルコールと水を混合した溶媒を用いたマンガン乾電池の製造方法。

【請求項2】 前記糊液の分散溶媒として用いるアルコールの含有量が糊液に対して10～20重量%でありかつ水の含有量が30～40重量%の範囲である請求項1記載のマンガン乾電池の製造方法。

【請求項3】 前記糊液中に植物性粘着物のエーテル化多糖類を含有する請求項1記載のマンガン乾電池の製造方法。

【請求項4】 前記糊液はアルコールに植物性粘着物のエーテル化多糖類を分散させた後、水を加え、その後デンアン質およびバインダー物質とを混合させる請求項3記載のマンガン乾電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マンガン乾電池に関するものであり、特に新規なセパレータを用いることによって強負荷放電性能に優れたマンガン乾電池に関する。

【0002】

【従来の技術】マンガン乾電池においてのセパレータは、クラフト紙（基紙）にデンアン質と少量のバインダー物質を水またはアルコール溶媒に分散させ、その糊液をローラ等で塗布した後、熱風野間気中を通過させて乾燥することで製造されている。すなわち、糊液作製時の「デンアン質と少量のバインダー物質」（以下、糊材と称す）の分散溶媒として、一般的に水またはアルコールが単独で用いられ、中でもアルコールが重用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、糊材の分散溶媒として水を単独で用いた場合においては、バインダー物質及び、デンアン質としての架橋デンアン、架橋エーテル化デンアン粒子が溶媒中に均一に分散されず、塊状になってしまうとともに、基紙上に塗布、その後の熱風乾燥工程の際にクレータ状の窪みを生じさせる。その結果、電池放電性能に関して悪影響が生じるといった問題があった。

【0004】一方、従来の分散溶媒であるアルコールを用いた場合には、バインダー物質及び、架橋デンアン、架橋エーテル化デンアン粒子の溶媒中における分散性や塗布・乾燥後の塗布面の表面状態は向上するが、コストが高く、廃棄処理といった環境面での問題がある。また、放電性能においても特に強負荷放電性能が不十分

であった。

【0005】本発明は、上記の問題を解決するものであり、セパレータに関する糊材の分散溶媒に関して、アルコール使用量を減量しつつ、バインダー物質及び架橋デンアン、架橋エーテル化デンアン粒子の分散性も確保し、また、塗布・乾燥後の塗布面の表面状態も良好で、かつイオン拡散の向上によって強負荷放電性能にも優れたマンガン乾電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【発明を解決するための手段】上記問題を解決するために本発明のマンガン乾電池の製造方法は、正極活物質として二酸化マンガンを含有する正極合剤と負極亜鉛とセパレータを備えたマンガン乾電池の製造方法であって、前記セパレータはデンアン質とバインダー物質と分散溶媒を含有する糊料をセパレータ基紙に塗布後乾燥してなるものであり、前記糊液中の分散溶媒としてアルコールと水を混合した溶媒を用いたことを特徴とするものであり、好ましくは糊液中の溶媒がアルコール10～20重量%と水30～40重量%の範囲とする。

【0007】このことにより、糊料中の糊材の分散性を確保しつつ、強負荷放電性能を向上することができる。さらに、アルコール使用量を減量することによって、環境配慮にも対応し、設備費用の軽減にもつながる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、正極活物質として二酸化マンガンを含有する正極合剤と負極亜鉛とセパレータを備えたマンガン乾電池の製造方法であって、セパレータはデンアン質とバインダー物質と分散溶媒を含有する糊液をセパレータ基紙に塗布後乾燥してなるものであり、糊液中の分散溶媒としてアルコールと水を混合した溶媒を用いたものである。糊材の分散溶媒としてアルコールと水の混合溶媒を使用することで、アルコール使用量を減量しつつ、バインダー物質及びデンアン質である架橋デンアン、架橋エーテル化デンアン粒子の分散性をも確保し、かつイオン拡散の向上によって強負荷放電性能にも優れたマンガン乾電池を提供する。

【0009】分散溶媒としてアルコールと水の混合溶媒を用いた場合、糊材の膨潤状態を均一にすることができ、このセパレータを用いて構成することにより、電池の強負荷放電性能を向上することができる。これは、糊材の膨潤状態が均一となることにより、セパレータにおけるイオンの拡散及び移動がスムーズに行われて、内部抵抗の上昇が抑制され、その結果として電池反応が促進され、強負荷放電性能が向上したものと考えられる。

【0010】さらに、糊液の分散溶媒として用いるアルコールの含有量が糊液に対して10～20重量%でありかつ水の含有量が30～40重量%の範囲のもので好ましい。

【0011】アルコールと水がそれぞれの下限值未満で

は糊液の粘度が高すぎるためセパレータ基材への塗布ムラが生じ易くなり、上限値を超えると糊液中の糊材の濃度が薄すぎるためセパレータ基材に必要な糊材量が確保できない。また、アルコールと水の比率において、配合比における水の比率の最大値、すなわち、水の上限値（40重量%）／アルコールの下限値（10重量%）である4を上回ると糊材が溶媒中に均一に分散されにくく、糊材が塊状になりやすいため好ましくない。一方、水の比率の最小値、すなわち、水の下限値（30重量%）／アルコールの上限値（20重量%）である1.5を下回ると放電性能の向上効果が発揮されない。

【0012】また、糊液中に植物性粘着物のエーテル化多糖類を含有するものが好ましい。植物性粘着物のエーテル化多糖類とは、地中海沿岸でとれるローカストビーン（イナゴマメ）やグアランマメ、グァーガム等から抽出して得られるD-ガラクトース、D-マンノース等を主成分とする多糖類をエチレンオキシド、ポリエチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはエチレンクロロヒドリン等によってエーテル化した多糖類である。具体的には、例えばグァーガムをプロピレンオキシドでエーテル化度を0.1～0.3mol%としたものなどが用いられる。

【0013】植物性粘着物のエーテル化多糖類は、親水性に富むことから保水性、増粘性及び耐酸性が天然デンプン、架橋デンプン、架橋エーテル化デンプンなどと比較し優れている。従って、糊液中の糊材として用いた場合には、放電反応に伴ってセパレータ基材に塗布された糊材層の亜鉛イオンが増加し、糊材層部分のpHが低下して生成する酸による粒子の崩壊が起こりにくくなるため、電解液の保持性が良く、保存性能が優れたものとなる。

【0014】しかし、植物性粘着物のエーテル化多糖類は、水に溶解すると低濃度で高粘度を有するため、水とアルコールの混合した溶媒に分散させると粘度が急激に増大し、均一に分散されないまま糊液が作製されることとなる。従って、植物性粘着物のエーテル化多糖類の粘度が急激に増大すると植物性粘着物のエーテル化多糖類自体が溶媒に均一に分散されず塊状になってしまう。この結果としてセパレータ基材への糊液の塗布ムラが生じ、歩留まりが低下するため、生産性に支障をきたすこととなる。

【0015】このため、糊液はアルコールに植物性粘着物のエーテル化多糖類を分散させた後、水を加え、その後デンプン質及びバインダー物質の混合物を混合させることが好ましい。植物性粘着物のエーテル化多糖類を水と相溶性のあるアルコールに分散することによって均一に分散させ、その後、水を加えることにより糊液の粘度の調整を行う。植物性粘着物のエーテル化多糖類を加えた後、水を添加すると増粘するが、次工程で加えられるバインダー物質及びデンプン質は直ちに膨潤するもので

はないので、塊状（糞子）になりにくく、均一に分散させることができる。

【0016】分散溶媒のアルコールとしては、エチルアルコール、メチルアルコールなどを単独で用いても、また混合して用いても良い。

【0017】デンプン質としては、架橋デンプン、架橋エーテル化デンプン等があり、それらを単独あるいは混合して用いることができる。

【0018】バインダー物質としては、酢酸ビニルとクロトン酸の共重合物等があり、水溶性バインダーが好ましい。

【0019】本発明の乾電池に用いられる負極亜鉛缶、正極合剤、炭素棒、封口体、外装材等については特に限定はなく、従来から用いられているものを用いることができる。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。ただし、本発明は、実施例に例示のものに限定されることは、もとより、各構成部材の材料なども例示のものに限られることはない。

【0021】図1は、本発明のマンガン乾電池の構造断面図である。図1において、負極亜鉛缶4は金属亜鉛をコップ状に成型したものからなり、セパレータ3を介して正極合剤1が充填されており、カーボン粉末を固めた炭素棒2がその中央部に差し込まれている。セパレータ3は、クラフト紙の一方の面に架橋デンプンを主材とする糊材を塗布したものからなり、その糊材が塗布された面が負極亜鉛缶4に対向するように配置され、正極合剤1と負極亜鉛缶4とを隔離している。正極合剤1は、二酸化マンガン、導電性カーボンブラック及び電解液の配合重量比を一定とし、それぞれ、50重量%、10重量%、40重量%とし混合して調製した粉末状のものからなる。また、電解液は、塩化亜鉛30重量%、水70重量%の比率で作製した。

【0022】炭素棒2は封口体5、銅紙9の中心孔を貫通し、上部は正極端子板11と接触していて、正極側の集電体として作用する。封口体5は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂やナイロン等を成型したものからなり、中央部には炭素棒2が挿入される孔が設けられている。銅紙9は、板紙を中心孔を有する環状に打ちぬいたものからなる。

【0023】負極亜鉛缶4の外周側は絶縁を確保するための熱収縮性を有する樹脂フィルムから形成されている樹脂チューブ8により覆われており、その上端部は封口体5の外周部上面を覆い、その下端部はシールリング7の下面を覆っている。

【0024】正極端子板11はブリキ板からなり、その中央部は炭素棒2の上端部に被せるキャップ状であり、外周部は平板状になっている。この正極端子板11の平板状外面側に接触した状態で樹脂製の絶縁リング12が

配置されている。負極端子板6の平板状外周部の外面側に接触した状態でパラフィンを含浸した紙をリング状に打ちぬいたものからなるシールリング7が配置されている。

【0025】金属ジャケット10は、ブリキ板を筒状にまるめたものからなり、上記樹脂チューブ8の外周側に配置されていて、その下端部は内側に折り曲げられ、その上端部は内方にカールされ、その先端が絶縁リング12に当接して、絶縁リング12、正極端子板11の平板状の外周部、樹脂チューブ8の上端部、封口体5の外周部、負極亜鉛缶4の開口端部、及び樹脂チューブ8の下端部、シールリング7、負極端子板6をそれぞれ所定位置に固定している。

【0026】以上のように構成されたR6マンガン乾電池

		実施例1	比較例	実施例2, 3
分散溶媒 (重量%)	アルコール	15	50	15
	水	35	0	35
糊材 (重量%)	架橋デンブ	15	15	12
	架橋エーテル化デンブ	25	25	25
	水溶性バインダー	10	10	10
	植物性粘着物の エーテル化多糖類	0	0	3

【0028】同様の乾電池をそれぞれ5個作製し、各電池について初度及び45℃で1ヶ月保存後の常温での3.9Ω連続放電（終止電圧 0.8V）、及び1.8Ωパルス放電（15秒間放電・45秒間放電休止のサイクルを連続して繰り返す：終止電圧 0.9V）試験を行い、特許時間を測定した。その結果を（表2）に示す。

		実施例1	比較例
3.9Ω 連続 終止電圧0.8V	初度	106	100
	45℃、1ヶ月保存後	100	100
1.8Ω パルス 終止電圧0.9V	初度	105	100
	45℃、1ヶ月保存後	100	100

【0030】表2に示すように、本発明の電池は比較例の電池に比べて初度の放電性能が向上している。

【0031】また、本実施例において、糊材が溶媒中に均一に分散するため、糊材が塊状になることもなく、基紙上に塗布した後の熱風乾燥工程の際にクレーター状の窪みも生じなかった。

【0032】なお、本実施例においては、アルコールと水と糊材である架橋デンブ、架橋エーテル化デンブおよび水溶性のバインダーの混合順序は性能に影響しないが、アルコールと水の混合溶媒に糊材である架橋デンブ、架橋エーテル化デンブの混合物を分散させるのが効率良く行える。

（実施例2）本発明のマンガン乾電池に用いたセパレータは、糊液全体に対するアルコールと水のそれぞれの配合比をアルコール15重量%、水35重量%で混合した溶媒を用い、糊材としてグアガムをアロピレンオキサイドでエーテル化度を0.1～0.3mol%とした植物性粘着物のエーテル化多糖類3重量%、架橋デンブ

池を用いて、本発明の実施例及び比較例の電池を作製し、その特性を評価した。

（実施例1）本発明のマンガン乾電池に用いたセパレータは、糊液全体に対するアルコールと水のそれぞれの配合比をアルコール15重量%、水35重量%で混合した溶媒を用いて作製し、これを用いて作製したマンガン乾電池を実施例1の電池とした。糊液中の溶媒をアルコール50重量%の単独溶媒で作製した以外は、実施例1の電池と同様に作製し比較例の電池とした。糊液の配合比について（表1）に示す。なお、糊材としては架橋デンブと架橋エーテル化デンブと水溶性のバインダーを用い、アルコールとしてエチルアルコールを用いた。

【0027】

【表1】

なお、（表2）の性能数値は、それぞれn=5の平均値から算出し、比較例の性能を100とした場合における比較値（指数）を示す。

【0029】

【表2】

12重量%、架橋エーテル化デンブ25重量%、水溶性バインダー10重量%を用いて作製し、これを用いて実施例2及び3の電池を作製した。糊液の配合比について（表1）に示す。

【0033】ただし、実施例2の電池は、アルコールと水の混合溶媒中に、植物性粘着物のエーテル化多糖類を分散し、その後、架橋デンブ、架橋エーテル化デンブ及び水溶性バインダーの混合物を分散させて糊液を作製したセパレータを用いた。また、実施例3の電池は、アルコールに植物性粘着物のエーテル化多糖類を分散させた後、水を加え、その後、架橋デンブ、架橋エーテル化デンブ及び水溶性バインダーの混合物を分散させて糊液を作製したセパレータを用いた。アルコールとしてエチルアルコールを用いた。

【0034】同様の乾電池をそれぞれ5個作製し、各電池について実施例1と同様に初度及び45℃で1ヶ月保存後の常温での3.9Ω連続放電（終止電圧 0.8V）、及び1.8Ωパルス放電（終止電圧 0.9V）

試験を行い持続時間を測定した。その結果を(表3)に示す。なお、(表3)の性能数値は、それぞれn=5の平均値から算出し、実施例1で用いた比較例の性能を1

00とした場合における比較値(指数)を示す。  
【0035】  
【表3】

		実施例2	実施例3
3.9Ω 連続	初度	106	106
終止電圧0.8V	45℃、1ヶ月保存後	106	106
1.8Ω パルス	初度	105	105
終止電圧0.9V	45℃、1ヶ月保存後	105	105

【0036】表3に示すように、本発明の電池は比較例の電池に比べて初度の放電性能および、45℃1ヶ月保存後の放電性能が向上している。

【0037】しかし、実施例2の電池は、植物性粘着物のエーテル化多糖類の粘度が急激に増大し、植物性粘着物のエーテル化多糖類自体が溶媒に均一に分散されず塊状になってしまったため、セパレータ基材への塗布むらができ、歩留まりが低下した。

【0038】なお、糊液全体に対するアルコールと水のそれぞれの配合比としては、アルコール10～20重量%、水30～40重量%の範囲が好ましく、アルコールと水がそれぞれの下限值未満では糊液の粘度が高すぎて塗布ムラが生じ易くなり、アルコールと水がそれぞれの上限値を超えると糊液中の糊材の濃度が薄すぎてセパレータ基材に塗布するのに必要な糊量が確保できない。

【0039】また、アルコールと水の比率において、本発明の配合比における水の比率の最大値、すなわち、水の上限值(40重量%) / アルコールの下限值(10重量%)である4を上回ると糊材が溶媒中に均一に分散されにくく、糊材が塊状になりやすいため好ましくない。一方、水の比率の最小値、すなわち、水の下限值(30重量%) / アルコールの上限值(20重量%)である1.5を下回ると放電性能の向上効果が発揮されない。

【0040】なお、本実施例ではアルコールとしてエチ

ルアルコールを用いたが、低価格のメチルアルコールでもよい。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来のアルコール溶媒単独で用いた場合と比較して、アルコール使用量を軽減し、且つ、マンガン乾電池における強負荷放電性能の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

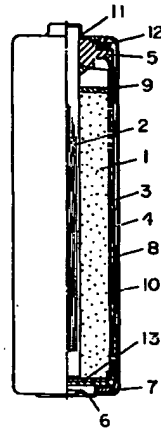
【図1】本発明の筒型マンガン乾電池の一実施例を示す縦断面図

【符号の説明】

- 1 正極合剤
- 2 炭素棒
- 3 セパレータ(包紙)
- 4 亜鉛缶
- 5 封口体
- 6 負極端子板
- 7 シールリング
- 8 樹脂チューブ
- 9 鈎紙
- 10 金属ジャケット
- 11 正極端子板
- 12 絶縁リング
- 13 底紙

!(6) 001-325965 (P2001-325965A)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷 洋志  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 井口 直人  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA02 BB12 BB13 CC02 EE00  
EE13 EE23 EE33 HH01  
5H024 AA03 AA06 AA14 BB02 BB07  
BB08 BB18 CC02 CC14 DD09  
EE09 FF04 FF31 GG01 GG02  
HH01